

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-206916

(43)Date of publication of application : 28. 07. 1992

(51)Int. Cl. H01G 9/00

H01G 9/02

H01G 9/04

(21)Application number : 02-339335

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 30. 11. 1990

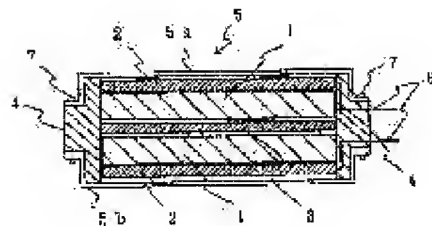
(72)Inventor : YAMANAKA TORU
KOIKE TSUNEAKI
SHIMOJO MASAYUKI
SHOJI MASANORI

(54) ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To make an internal resistance smaller and a capacity higher by constituting an apparatus of polarizable electrodes using an activated carbon block formed by carbonization and activation of a resin foam and of an aqueous electrolytic solution coming in contact with the electrodes.

CONSTITUTION: An activated carbon block is formed by carbonization and activation of a phenol formalin resin foam, substantially has an open-cell structure and has 0.1g/cm³ or more bulk density and 500m²/g or more specific surface area. A pair of polarizable electrodes 1, 1 using the block and separator 3 arranged between are housed in a case 5 and impregnated with an aqueous electrolytic solution. The electrolyte of the aqueous electrolytic solution is at least one sort selected from the group consisting of sulfuric acid as inorganic acid, borate tetrafluoride, nitric acid, potassium hydroxide as inorganic base, sodium hydroxide, calcium hydroxide, ammonium hydroxide, chlorides such as potassium chloride, sodium chloride and ammonium chloride, and carbonates such as potassium carbonate, sodium carbonate and ammonium carbonate.



⑫ 公開特許公報(A) 平4-206916

⑤ Int. Cl.⁵H 01 G 9/00
9/02
9/04

識別記号

3 0 1
3 1 1

庁内整理番号

7924-5E
7924-5E
7924-5E

⑬ 公開 平成4年(1992)7月28日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全7頁)

⑭ 発明の名称 電気二重層キャパシタ

⑯ 特 願 平2-339335

⑰ 出 願 平2(1990)11月30日

⑱ 発 明 者 山 中 徹 千葉県君津郡袖ヶ浦町長浦字拓二号580番32 三井石油化学工業株式会社内

⑱ 発 明 者 小 池 恒 明 千葉県君津郡袖ヶ浦町長浦字拓二号580番32 三井石油化学工業株式会社内

⑱ 発 明 者 下 條 雅 之 千葉県君津郡袖ヶ浦町長浦字拓二号580番32 三井石油化学工業株式会社内

⑱ 発 明 者 庄 司 昌 紀 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号 三井石油化学工業株式会社内

⑲ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

⑳ 代 理 人 弁理士 鈴木 俊一郎

明 細 書

1. 発明の名称

電気二重層キャパシタ

2. 特許請求の範囲

(1) 樹脂発泡体が炭化・賦活されてなる活性炭ブロックを用いた分極性電極と、該分極性電極に接触する水系電解液とを有することを特徴とする電気二重層キャパシタ。

(2) 前記活性炭ブロックが、0.1 g/cm³以上の嵩密度と、500 m²/g以上の比表面積とを有することを特徴とする請求項第1項に記載の電気二重層キャパシタ。

(3) 前記活性炭ブロックが、フェノールホルマリン樹脂発泡体を炭化・賦活されてなり、実質的に連続気泡構造を有していることを特徴とする請求項第1項に記載の電気二重層キャパシタ。

(4) 前記水系電解液が、硫酸、4フッ化ホウ酸および硝酸からなる群から選択される少なくとも一種の電解質を含むことを特徴とする請求項第1

項に記載の電気二重層キャパシタ。

(5) 前記水系電解液が、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムおよび水酸化アンモニウムからなる群から選択される少なくとも一種の電解質を含むことを特徴とする請求項第1項に記載の電気二重層キャパシタ。

(6) 前記水系電解液が、塩化カリウム、塩化ナトリウムおよび塩化アンモニウムからなる群から選択される少なくとも一種の電解質を含むことを特徴とする請求項第1項に記載の電気二重層キャパシタ。

(7) 前記水系電解液が、炭酸カリウム、炭酸ナトリウムおよび炭酸アンモニウムからなる群から選択される少なくとも一種の電解質を含むことを特徴とする請求項第1項に記載の電気二重層キャパシタ。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は、炭素系電極を用いた電気二重層キャパシタに関する。

発明の技術的背景

近年、電子機器のバックアップ用電源として、長寿命で高速充放電が可能な電気二重層キャパシタが用いられている。電気二重層キャパシタは、分極性電極とこの分極性電極に接触する電解液とからなり、これらの界面で正・負の電極が対向して配列分布する電気二重層に電荷を蓄積する一種のコンデンサであり、電気二重層の容量は電極界面の面積に応じて大きくなる。

このような電気二重層キャパシタに用いられる分極性電極としては、比表面積が大きくかつ導電性に優れた活性炭が注目されてきている。

活性炭を用いた分極性電極としては、例えば、活性炭粉末ペーストを導電性ゴム電極に圧着した電極、活性炭繊維の束または炭素繊維からなる布の一面に溶射法により金属製集電極を形成した電極、活性炭繊維と導電性線体とからなる織物からなる電極、繊維金属からなる基体に熱融着性を有する粉末状フェノール樹脂を成形し、炭化、賦活してなる電極などを上げることができる（特公昭

63-10574号公報、特開昭61-110416号公報、特公昭63-14492号公報、特公昭63-55205号公報、特開昭63-194319号公報参照）。

ところが、活性炭粉末ペーストを導電性ゴム電極に圧着した分極性電極では、前記のペーストが活性炭の粉末と適当な結合剤とで調製されるため、分極性電極中の活性炭含有量が少なくなり、導電性に優れかつ比表面積が大きいという活性炭の利点を生かしきれず、得られた電気二重層キャパシタの内部抵抗が大で容量が小さいという欠点がある。

活性炭繊維または活性炭繊維を用いた布に金属を溶射してなる分極性電極は、繊維同士の接触面が小さいので接触抵抗が大きく、かつ製造工程に加わる外部圧力によりこの接触面が変形するため、これを用いた電気二重層キャパシタの内部抵抗が大きくかつ不安定になる欠点がある。

また、活性炭繊維布を用いて大容量の分極性電極を製造する場合は、布を積層しなければならず、このため、繊維同士の接触抵抗に加えて、面接触

- 3 -

した布同士で高抵抗化を招くため、さらに電気抵抗が不安定になる。

活性炭繊維と導電性線体との織物からなる分極性電極、金属繊維からなる基体に熱融着性を有する粉末状フェノール樹脂を成形し、炭化、賦活した分極性電極は、内部抵抗を下げる目的には効果があるものの、分極性電極中の活性炭の含有量が少ないために大容量化には適しておらず、また、導電性金属の繊維への加工がむずかしいという問題も無視することはできない。

このように、従来の分極性電極は、各々欠点をかかえている。一方、電気二重層キャパシタの特性は電解液にも大きく影響され、たとえば容量は、イオン濃度など電解質そのものの性質の他、溶質のイオン径と分極性電極の細孔径との関係などにも左右される。したがって、電気二重層キャパシタにあっては、分極性電極の特性に加え、分極性電極と電解液との最適な材料の組み合わせが要請される。

発明の目的

- 4 -

本発明は、このような従来技術に伴う課題を解決しようとするものであり、製造が容易で特性も良好な電気二重層キャパシタを提供することを目的としている。

発明の概要

本発明に係る電気二重層キャパシタは、樹脂発泡体が炭化、賦活されてなる活性炭ブロックを用いた分極性電極と、該分極性電極に接触する水系電解液とを有することを特徴としている。

本発明に係る電気二重層キャパシタによれば、分極性電極を構成する上記活性炭ブロックは電気抵抗が小さく、嵩密度および比表面積が大きい他、電解液として導電率の大きな水系電解質を用いているため、内部抵抗が小さく、容量が大きい電気二重層キャパシタを提供することができる。

発明の具体的説明

以下、本発明に係る電気二重層キャパシタを具体的に説明する。

本発明に係る電気二重層キャパシタは、樹脂発泡体が炭化、賦活されてなる活性炭ブロックを分

極性電極として用いている。本発明で用いられる樹脂発泡体は、樹脂のプレポリマーに、発泡剤および硬化剤などを混合し、発泡、硬化させて得た細胞構造を有する樹脂製多孔体である。

このような樹脂としては、具体的には、ポリウレタン、フェノール樹脂、フルフラール樹脂、エポキシ樹脂、フuran樹脂、ポリイソシアヌレート樹脂、ポリイミド樹脂、ユリア樹脂などの主として熱硬化性樹脂が用いられる。

これら樹脂の発泡体のうちで、細胞の形状が均一、製造が容易、かつ炭化、賦活した際の好収率が期待できる点でフェノール樹脂、中でもレゾールをプレポリマーとして用いるレゾール型フェノール樹脂の発泡体が好ましい。

レゾールは公知の方法に従って、フェノール類とアルデヒド類とをアルカリ触媒の存在下で反応させることにより得られる。

このようなフェノール類としては、具体的には、フェノール、クレゾール、キシレノールおよびレゾルシンなどが用いられ、特にフェノールが好ま

しい。

アルデヒド類としては、具体的には、ホルムアルデヒド、トリオキサン、アセトアルデヒドおよびフルフラールなどが用いられ、特にホルムアルデヒドが好ましい。

また、アルカリ触媒としては、具体的には、 LiOH 、 KOH 、 NaOH 、 NH_3 、 NH_4OH 、エタノールアミン、エチレンジアミン、トリエチルアミンなどを挙げるができる。

樹脂発泡体を得るための発泡剤としては、従来公知の分解型、反応型および蒸発型の発泡剤が使用できるが、このなかでは比較的低温での蒸発型発泡剤を用いることが好ましい。具体的には、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等のパラフィン系炭化水素類、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール類、ジクロロトリフルオロエタン（フロン123）等のハロゲン化炭化水素、エーテルおよびこれらの混合物をあげることができる。

発泡硬化させるためには、発泡剤とともに硬化

- 7 -

剤が用いられる。この硬化剤としては、従来より公知の硬化剤がプレポリマーの種類に応じて選択され使用される。プレポリマーがレゾールの場合には、具体的には、硫酸、燐酸、塩酸などの無機酸、パラトルエンスルホン酸、クレゾールスルホン酸等の有機酸が使用される。

樹脂発泡体は、例えば上記したレゾール型フェノール樹脂プレポリマーに、発泡剤、硬化剤そして必要に応じてさらに整泡剤、充填剤、安定剤等の添加剤を一挙にもしくは逐次に混合し、得られたクリーム状物をたとえば加熱、保温された金型、木型もしくはダンボール内、あるいは二重帯状コンベアー間に供給し、発泡、硬化させ、必要に応じてトリミングすることによって得ることができる。これらのうちでは金型内にクリーム状物を供給し、ゆっくりとした速度で徐々に発泡させる方法が均一発泡体を得る上で好ましい。これとは反対に、急速に発泡、硬化させた発泡体の細胞構造は、不均一でかつ発泡方向も場所も一様でない傾向がみられるため、内部抵抗値がばらつくという

- 8 -

問題があることから、できるだけ均一発泡体とすることが望ましい。更に気泡は、電解液との接触およびイオンの移動性を考慮すると連続気泡を多く有することが望ましい。

本発明で用いられる活性炭ブロックは、このような樹脂発泡体の成形体をそのまま、もしくは切削、切断して板状体などの所望の形状とした後、炭化、賦活処理して製造される。

炭化処理は、樹脂発泡体を非酸化性雰囲気下で焼成して行われる。すなわち、樹脂発泡体は、減圧下または Ar ガス、 He ガス、 N_2 ガス、 CO_2 ガス、ハロゲンガス、アンモニアガス、 H_2 ガスおよびこれらの混合ガス等の中で、好ましくは $500 \sim 1200^\circ\text{C}$ 、特に $600 \sim 900^\circ\text{C}$ の温度で焼成される。このようにして発泡体は炭素化され、炭素多孔体が得られる。焼成時の昇温速度には特に制限はないものの、一般に樹脂の分解が開始される $200 \sim 600^\circ\text{C}$ 付近にかけては徐々に行うことが好ましい。

賦活処理は、得られた炭素多孔体を酸化性ガス

の存在下で加熱して行う。処理温度は通常 800 ~ 1200℃ で行う。処理温度が低すぎると賦活が充分に進行せず、比表面積の小さなものしか得られない。一方、処理温度が高すぎると、発泡体炭化物に亀裂が入りやすくなる。

本発明でいう酸化性ガスとは、酸素含有気体、たとえば、水蒸気、二酸化炭素、空気、酸素等というが、これらは通常操作しやすいように、不活性ガス、たとえば燃焼ガス、N₂ ガス等との混合気体として用いる。酸化性ガスへの暴露時間は酸化性ガスの濃度、処理温度によって左右されるが、目安としては、発泡体炭化物の形状が損なわれない範囲とすることが必要である。

また、賦活処理は上記のガス賦活法以外の薬品賦活法であっても、また両者を併用する方法であってもよい。薬品賦活法とは、樹脂発泡体に塩化亜鉛、リン酸、硫化カリウム等の化学薬品を添加してから、不活性ガス雰囲気中で加熱して炭化と賦活を同時に行う方法である。

本発明で用いることのできる活性炭ブロックは、

全体が実質的に連続気泡構造を有し、嵩密度が 0.1 g/cm³ 以上、好ましくは 0.15 g/cm³ ないし 0.70 g/cm³、比表面積が 500 m²/g 以上、好ましくは 700 m²/g 以上、さらに好ましくは 700 ないし 2000 m²/g のものであることが電解液との接触性を高め、容量の大きいキャパシタとする上で望ましい。

なお本発明において、実質的に連続気泡構造とは、真空下 (10⁻¹ torr 以下) で活性炭ブロックに含浸された電解液の容積が、理論的に求められる活性炭ブロックの空間容積に対し、容積比率で 60% 以上、好ましくは 80% 以上、さらに好ましくは 90% 以上の場合をいう。

本発明において、連続気泡率は以下のようにして求めた。

測定の際に用いられる電解液の種類としては、例えば 30 重量% 硫酸 (密度 1.215 g/cc (25℃))、あるいはプロピレンカーボネートにテトラエチルアンモニウムの四弗化ホウ酸塩 10 重量% を含有した電解液 (密度 1.088

- 11 -

g/cc (25℃)) を使用する。

理論空間容積 (V_r) は、活性炭ブロックの体積 (V) と、活性炭ブロックの嵩密度 (AD) と活性炭の真密度 (D_c) より算出される。

$$V_r = (1 - AD/D_c) \times V$$

ここで、活性炭の真密度の測定は、試料を乳鉢で粉砕し乾燥した後、トルエンを浸漬液として、ゲルサック温度計付比重瓶を使用して測定した。

活性炭ブロックに含浸された電解液の容積 (V_L) は、活性炭ブロックの含浸前重量 (W₁) と、含浸後重量 (W₂) および電解液の密度 (D_L) より算出される。

$$V_L = (W_2 - W_1) / D_L$$

したがって、連続気泡率は、

$$V_L / V_r \times 100 \quad (\%)$$

で算出される。

このような活性炭ブロックは、実質的に連続気泡構造を有しているため、比表面積が大きく、かつ電解液を浸潤し易い。またこの活性炭ブロックは、骨格が連続しているので高強度を示し、比表

- 12 -

面積が大きく破損し難い自立性分極性電極を製造できる他、活性炭繊維を用いた電極と比較して、電気抵抗が小さくかつ安定している。さらに、活性炭ブロックは、所望の厚さ、形状にトリミングすることにより任意の形状の分極性電極とすることができ、平面サイズが大きく、厚く、高容量の電気二重層キャパシタを容易に製造することができる他、分極性電極の体積を小さくしてキャパシタ全体のサイズの小型化を図ることもできる。

本発明に用いられる活性炭ブロックは、適度な平均細孔径を有していることから、水系電解質中のイオンの出入りが自由で、実質的に表面積が大きい分極性電極を得ることができる。

このような活性炭ブロックからなる分極性電極の一方の面には、導電性材料からなる集電体が形成される。この集電体は、活性炭ブロックに金属を直接プラズマ溶射して形成したり、金属板、黒鉛板、導電性樹脂板等の導電性を有する板を面接触または、接着複合化することにより極めて容易に設置できる。

本発明に係る電気二重層キャパシタは、このような分極性電極を、水系電解液に接触させている。

水系電解液は、電解質を水に溶解させて得られ、電解質としては、無機酸、無機塩基および無機塩を用いることができ、一部エタノール等の有機溶媒を含んでいてもよい。

無機酸としては、具体的には、硫酸、4フッ化ホウ酸、硝酸、過塩素酸などを用いることができ、特に、硫酸および4フッ化ホウ酸が好ましい。

無機塩基としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムおよび水酸化アンモニウムなどのアルカリ金属およびアルカリ土類金属の水酸化物等を用いることができ、特に、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の水酸化物が好ましい。

また無機塩としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩などを用いることができ、具体的には、塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウムおよび塩化アンモニウムなどの塩化物、炭酸カリウム、炭酸ナトリウムおよ

び炭酸アンモニウムなどの炭酸塩などを挙げることができ、特に、塩化物および炭酸塩が好ましい。

このような電解質を溶解して得られる水系電解液は、電導度が大きく、内部抵抗が小さいという利点を有する。

また、水系電解液に用いられる電解質は、イオン半径が十分に小さく、活性炭ブロックの細孔内に自由に出入りできるため、活性炭ブロックの細孔内表面に容易に到達することができ、したがって大容量のキャパシタを得ることができる。

電解液中の電解質濃度は、通常5～90重量%、好ましくは10～70重量%の範囲で用いることが、電荷を蓄積する上で十分なイオンを得る目的で望ましい。それによって大容量の電気二重層キャパシタを得ることができる。

ここで、上記したような分極性電極および水系電解液を用いた電気二重層キャパシタの具体的構造を添付図面を参照して説明する。

添付第1図は、本発明に係る電気二重層キャパシタの一例を示すものであり、図示されるように、

- 15 -

この電気二重層キャパシタは、1対の分極性電極1、1と、これらの間に配設されるセパレータ3とを、ケース5に収容している。なお図中、6はリード線である。

またケース5は、プラスチック製のケース半体5a、5bおよびこの間に介在する絶縁性パッキン4とからなる。

このような部材を備えた電気二重層キャパシタの組み立ては、まず、分極性電極1、1およびセパレータ3を脱気してからこれらに電解液を含浸させ、次いでセパレータ3を間にして黒鉛板などの集電体2を外側にして分極性電極同士1、1を対向させて配置し、さらにこれをケース半体両者5a、5bに収容し、両半体5a、5b同士をパッキン4を介してネジ7で締め付けることによって行われる。

本発明に係る電気二重層キャパシタは、上記分極性電極および水系電解液を用いる以外は、特に構造上の限定はなく、たとえば、分極性電極に集電体を設けず、金属ケースを集電体と兼ねる構造

- 16 -

を採用することも可能である。

発明の効果

本発明に係る電気二重層キャパシタによれば、分極性電極を構成する前記活性炭ブロックは電気抵抗が小さく、かつ嵩密度および比表面積が大きい他、電解液として導電率の大きな水系電解液を用いているため、内部抵抗が小さく、容量が大きい電気二重層キャパシタを提供することができる。

以下、本発明に係る電気二重層キャパシタを、実施例に基づき更に具体的に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。

実施例1

まず、レゾール型フェノールホルマリン樹脂(プレポリマー)100重量部、硬化剤としてのバタールエンスルホン酸10重量部、発泡剤としてのジクロロトリフロロエタン1.5重量部を高速ミキサーで十分に攪拌した後、この混合物を金型内に流し込み蓋をし、80℃のエアーオーブン内に30分間放置することにより、縦30cm、横30cm、厚さ3cm、嵩密度0.3g/cm³の板状フ

エノール樹脂発泡体を得た。

この成形板を縦20cm、横10cm、厚さ1.0cmに切断してからマッフル炉に入れ、酸素雰囲気下で昇温速度60℃/時間で温度600℃まで昇温して加熱し、この温度で1時間保持した後冷却して、縦16cm、横8cm、厚さ0.8cm、嵩密度が0.29g/cm³の板状炭素多孔体を得た。

さらにこの板状炭素多孔体を950℃まで昇温してから燃焼ガス中に水蒸気を投入し、16時間保持した後冷却した。

得られた活性炭ブロックの嵩密度、強度、比表面積を調べた。また、このブロックの連続気泡率は、前述した測定方法により99%であった。

結果を第1表に示す。

第1表

活性炭嵩密度 (g/cm ³)	0.27
圧縮強度 (kg/cm ²)	50
比表面積 (m ² /g)	1100

- 19 -

した以外は同様に処理して嵩密度0.21g/cm³の活性炭ブロックを得た。これを縦4.8cm、横4.8cm、厚さ0.5cmに切断し、減圧下で脱気してから6N-KOH水溶液を含浸させ、実施例1と同様のキャパシタを作成した。

結果を第2表に合わせて示す。

上記活性炭ブロックを帯鋸で縦12cm、横7.5cm、厚さ0.5cmに切断し、減圧下で脱気してから硫酸30重量%、エタノール10重量%および水60重量%に調製した電解液を含浸させ、ポリプロピレン製不織布をセパレーターとして間にはさみこみ、厚さ1mmの黒鉛板を外側からあてがって、第1図に示した構造の電気二重層キャパシタを作成した。

得られたキャパシタについて、50mAの一定電流で1Vまで充放電を行ない、容量と内部抵抗を測定した。

結果を第2表に示す。

実施例2

活性炭ブロックの形状を縦7.5cm、横2cm、厚さ0.5cmに切断し、この形状に合わせて第1図に示した構造のキャパシタを作成した以外は、実施例1と同様にして行った。

結果を第2表に合わせて示す。

実施例3

実施例1において、発泡剤の量を2.0重量と

- 20 -

第2表

	実施例1	実施例2	実施例3
電解液の種類	A	A	B
内部抵抗 (Ω)	0.4	4	0.5
容量 (F)	700	149	205
電極重量 (g)	22	3.6	4.4
電極の単位重量当りの容量 (F/g)	32	42	47

A: 硫酸30重量%、エタノール10重量%、水60重量%

B: 水酸化カリウム34重量%、水66重量%

- 21 -

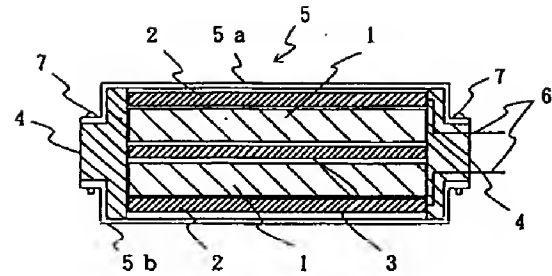
- 22 -

4. 図面の簡単な説明

添付第1図は、本発明に係る電気二重層キャパシタの好ましい一態様を示す断面図である。

なお図中、1は分極性電極、2は集電体、3はセパレータ、4は絶縁性パッキン、5はケースである。

第 1 図



特許出願人 三井石油化学工業株式会社
代理人 弁理士 鈴木 俊一郎